

## 制备温度和电流密度对不锈钢基 $\text{PbO}_2$ 电极电化学性能的影响

杜重麟<sup>1</sup>, 廖登辉<sup>2</sup>, 余强<sup>2</sup>

(1. 昆明冶金高等专科学校, 昆明 650033; 2. 昆明理工大学, 昆明 650050)

**[摘要]** 在不同温度和电流密度的条件下, 制备不锈钢基  $\text{PbO}_2$  电极, 分析了电极的析氧曲线及析氧动力学参数, 进而考察了温度和电流密度对  $\text{PbO}_2$  电极节能性和电催化活性的影响。结果表明: 温度为  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 电流密度为  $30\text{ mA/cm}^2$  时, 制备的电极成分稳定, 重现性好, 可有效降低槽电压, 电催化活性良好; 在小电流密度下的主要产物为  $\beta\text{-PbO}_2$ , 大电流密度下生成部分  $\alpha\text{-PbO}_2$ ; 与传统的铅基阳极材料相比, 该  $\text{PbO}_2$  电极节能性和催化活性均有较大程度的提高。

**[关键词]**  $\text{PbO}_2$  电极; 析氧过电位; 电催化活性; 槽电压

**[中图分类号]** TQ153.3; TQ050.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)05-0018-04

### The Effect of Preparation Temperature and Current Density on the Electrochemical Properties of $\text{PbO}_2$ Electrode

DU Chong-lin<sup>1</sup>, LIAO Deng-hui<sup>2</sup>, YU Qiang<sup>2</sup>

(1. Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China;

2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650050, China)

**[Abstract]** Through the analysis of oxygen evolution curve and oxygen evolution kinetic parameters of  $\text{PbO}_2$  electrode on stainless steel substrate prepared by different temperature and different current density, the effect of temperature and current density on the energy saving property and catalytic activity of  $\text{PbO}_2$  electrode was studied. The results show that when the temperature is  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , current density is  $30\text{ mA/cm}^2$ , the electrode have a stable composition and good reproducibility, the cell voltage is decreased and have a good electro-catalytic activity; The mainly products are  $\beta\text{-PbO}_2$  at low current density and there are partial products are  $\alpha\text{-PbO}_2$  at high current density; The energy saving property and catalytic activity are highly improved compared with the traditional Pb-Ag alloy anode.

**[Key words]**  $\text{PbO}_2$  electrode; overpotential of oxygen evolution; electro-catalytic activity; cell voltage

目前, 湿法炼锌占全世界锌产量的 80% 以上, 电积作为湿法炼锌工艺中的主要耗电工序, 其电耗占总能耗的 70% 以上<sup>[1-2]</sup>, 因此降低电积电耗对于降低湿法炼锌的成本有着积极的意义。传统的铅及铅基合金阳极在使用时存在导电性能差、电耗大等缺点, 特别是无法从根本上解决 Pb 污染问题而造成的阴极产品质量降低。 $\text{PbO}_2$  电极具有电化学活性较高、价格低廉、稳定性良好等特点, 已被广泛应用于电有机合成、污水处理、传感器和铅酸电池等领域<sup>[3]</sup>, 但是, 传统的钛基  $\text{PbO}_2$  形稳阳极(DSA)由于基体钛易钝化, 会导致导电性降低, 槽电压升高, 加之价格昂贵等因素, 其大规模生产和使用受到限制<sup>[4-5]</sup>。Cifuentes 发现<sup>[6]</sup>, 不锈钢基阳极的氧化效率比钛基阳极好, 且其具有稳定性

高、催化活性良好和成本低廉等优点<sup>[7]</sup>。前期研究发现, 在电解锌工艺中, 所制备的新型不锈钢基  $\text{PbO}_2$  电极与传统的铅基合金等阳极相比, 其电化学综合性能, 特别是降低槽电压和提高电催化活性方面有很大提升, 且电极制备成本低廉, 工艺简单, 重现性好。文中采用阳极氧化法制备不锈钢基  $\text{PbO}_2$  电极, 着重考察制备时的温度和电流密度对电极电化学性能的影响, 拟为后续工艺的深入研究打下基础。

## 1 实验

### 1.1 电极制备

阳极和阴极材料均为不锈钢板, 尺寸分别为 50

**[收稿日期]** 2012-04-20; **[修回日期]** 2012-06-02

**[基金项目]** 昆明理工大学分析测试基金(2011452)

**[作者简介]** 杜重麟(1972—), 女, 云南人, 硕士, 副教授, 主要从事电化学分析的研究与教学。

mm×10 mm×2 mm 和 50 mm×40 mm×2 mm, 阳极有效施镀面尺寸为 40 mm×10 mm。实验所用试剂均为分析纯(AR), 电解液用去离子水配制。

电极制备流程为: 不锈钢基体→除油→活化→阳极氧化法电沉积→水洗→吹干。电解液组成及工艺条件如下: 硝酸铅 190 g/L, 硝酸铜 15 g/L, 氟化钠 0.5 g/L, 非离子活性剂 2 g/L; pH=2(用硝酸调节), 温度 50~80 °C, 电流密度 40~400 mA, 施镀时间 1 h。

## 1.2 电极性能测试

析氧曲线由 CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测得。采用三电极体系, 铂电极为辅助电极, 甘汞电极为参比电极, 工作电极为 PbO<sub>2</sub> 电极。测试溶液为电解液(150 g/L 七水硫酸锌+180 g/L 硫酸), 扫描速率为 50 mV/s, 扫描范围为 0.5~3 V。

按文献[8]的处理方法, 将测得的析氧曲线数据以  $\eta\text{-lg } I$  作图, 通过 origin8.0 进行拟合, 获得析氧动力学曲线, 由直线的斜率和 Tafel 外推法求出电极析氧动力学参数  $a, b$  和交换电流密度  $J_0$ 。

## 2 析氧曲线分析和讨论

### 2.1 50 °C 制备的 PbO<sub>2</sub> 电极

控制温度为 50 °C, 在不同电流密度下制备 PbO<sub>2</sub> 电极, 电极的析氧曲线及拟合结果见图 1、图 2 及表 1。

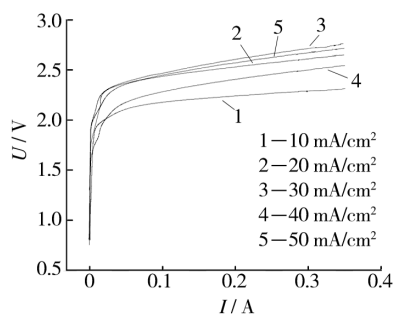


图 1 50 °C 下制备的 PbO<sub>2</sub> 电极析氧曲线  
Fig. 1 The oxygen evolution polarization curves of PbO<sub>2</sub> electrode prepared at 50 °C

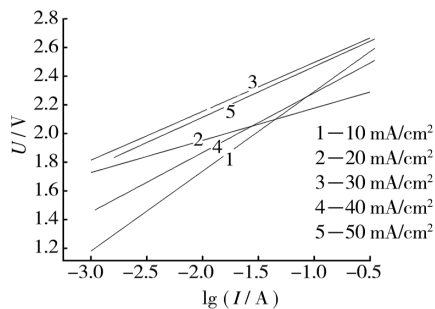


图 2 50 °C 下制备的 PbO<sub>2</sub> 电极析氧动力学曲线  
Fig. 2 The oxygen evolution kinetic curves of PbO<sub>2</sub> electrode prepared at 50 °C

表 1 50 °C 下制备的 PbO<sub>2</sub> 电极析氧动力学参数

Tab. 1 The kinetic parameters of oxygen evolution reaction of PbO<sub>2</sub> electrode prepared at 50 °C

电流密度 $i/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$a/\text{mV}$	$b/\text{mV}$	$J_0$ $/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
10	2848	556	$7.55 \times 10^{-6}$
20	2404	225	$2.07 \times 10^{-11}$
30	2837	341	$4.79 \times 10^{-9}$
40	2694	414	$3.06 \times 10^{-7}$
50	2841	373	$2.42 \times 10^{-8}$

图 1 中, 曲线 4 的析氧电位最低, 约为 1700 mV, 远低于 Pb-Ag(0.75)合金阳极的 2500 mV。在电镀锌过程中, 分解电压主要由阳极析氧造成, 是槽电压的主要组成部分, 因此 50 °C 下制备的 PbO<sub>2</sub> 电极可有效降低槽电压, 减小电耗, 较传统 Pb 基合金阳极有更优异的节能性。

由于硝酸铅制备体系为酸性环境, 因此沉积晶型主要为  $\beta\text{-PbO}_2$ , 并有可能产生少量  $\alpha\text{-PbO}_2$  和 PbO。此外, 小电流下主要生成  $\beta\text{-PbO}_2$ , 大电流下主要生成  $\alpha\text{-PbO}_2$ , 且前者的电催化活性优于后者<sup>[9]</sup>。图 2 中各曲线的斜率大小依次为: 曲线 1>曲线 3=曲线 4=曲线 5>曲线 2。曲线 1 电极有最好的电催化活性, 主要发生受  $\beta\text{-PbO}_2$  影响的析氧反应; 曲线 2 电极主要发生受生成的部分 PbO 影响的析氧反应; 曲线 3, 4, 5 电极主要发生受生成的部分  $\alpha\text{-PbO}_2$  影响的析氧反应。

在 Tafel 关系式  $\eta = a + b \lg J$  中, 常数  $a$  表示  $J = 1 \text{ A/cm}^2$  时的析氧过电位,  $J$  值越小, 过电位越低, 槽电压也越低。表 1 数据表明, 电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 制备的 PbO<sub>2</sub> 电极有较大的  $a$  值和最大的交换电流密度, 既有最优的电催化活性, 又有较低的槽电压, 综合性能最好。

### 2.2 60 °C 制备的 PbO<sub>2</sub> 电极

控制温度为 60 °C, 在不同电流密度下制备 PbO<sub>2</sub> 电极, 电极的析氧曲线及拟合结果见图 3、图 4 及表 2。

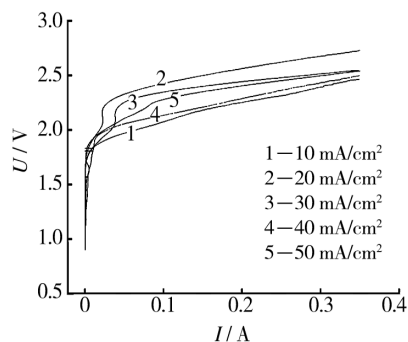


图 3 60 °C 下制备的 PbO<sub>2</sub> 电极析氧曲线  
Fig. 3 The oxygen evolution polarization curves of PbO<sub>2</sub> electrode prepared at 60 °C

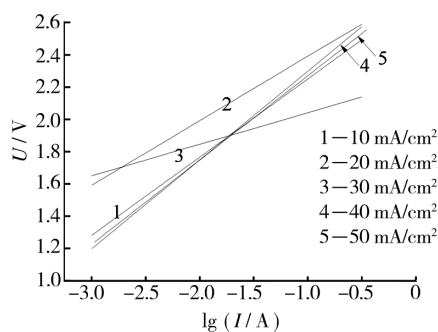
图4 60 °C下制备的  $\text{PbO}_2$  电极析氧动力学曲线

Fig. 4 The oxygen evolution kinetic curves of  $\text{PbO}_2$  electrode prepared at 60 °C

表2 60 °C下制备的  $\text{PbO}_2$  电极析氧动力学参数

Tab.2 The kinetic parameters of oxygen evolution reaction of the  $\text{PbO}_2$  electrode prepared at 60 °C

电流密度 $/( \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} )$	$a/\text{mV}$	$b/\text{mV}$	$J_0$ $/( \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} )$
10	2735	485	$1.81 \times 10^{-6}$
20	2793	401	$1.08 \times 10^{-7}$
30	2237	196	$3.86 \times 10^{-12}$
40	2850	551	$6.72 \times 10^{-6}$
50	2794	523	$4.55 \times 10^{-6}$

根据图4中各曲线斜率大小可判断,曲线1,4,5电极的析氧反应主要受 $\beta\text{-PbO}_2$ 的影响,曲线2电极的析氧反应主要受生成的部分 $\alpha\text{-PbO}_2$ 的影响,曲线3电极的析氧反应则主要受生成的部分 $\text{PbO}$ 的影响。

表2数据显示,制备电流密度不同, $a$ 值却相近,说明几种电极的节能性相近。不过40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 制备的电极交换电流密度最大,有最佳的催化活性,因此在60 °C下,电流密度以40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 为佳。

### 2.3 70 °C制备的 $\text{PbO}_2$ 电极

控制温度为70 °C,在不同电流密度下制备  $\text{PbO}_2$  电极,电极的析氧曲线及拟合结果见图5、图6及表3。

图5和图6表明,制备电流为10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ (曲线1)时, $\text{PbO}_2$ 电极的析氧电位最低。图6表明,主要影

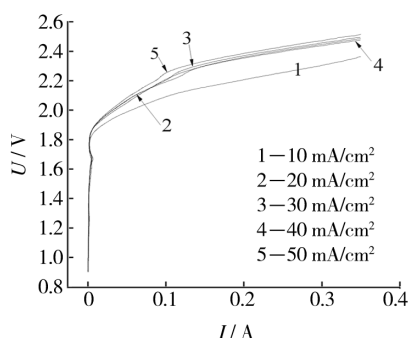
图5 70 °C下制备的  $\text{PbO}_2$  电极析氧曲线

Fig. 5 The oxygen evolution polarization curves of  $\text{PbO}_2$  electrode prepared at 70 °C

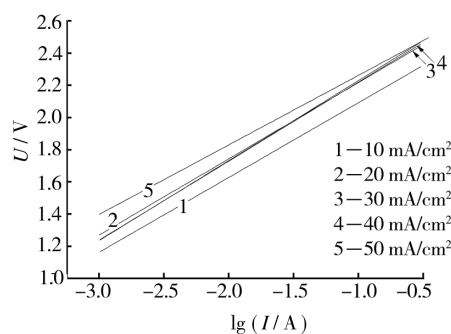
图6 70 °C下制备的  $\text{PbO}_2$  电极析氧动力学曲线

Fig. 6 The oxygen evolution kinetic curves of  $\text{PbO}_2$  electrode prepared at 70 °C

表3 70 °C下制备的  $\text{PbO}_2$  电极析氧动力学参数

Tab.3 The kinetic parameters of oxygen evolution reaction of the  $\text{PbO}_2$  electrode prepared at 70 °C

电流密度 $/( \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} )$	$a/\text{mV}$	$b/\text{mV}$	$J_0$ $/( \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} )$
10	2555	464	$3.12 \times 10^{-6}$
20	2688	472	$2.02 \times 10^{-6}$
30	2724	496	$3.22 \times 10^{-6}$
40	2709	490	$2.96 \times 10^{-6}$
50	2692	431	$5.68 \times 10^{-7}$

响曲线2,3,4电极析氧反应的是 $\beta\text{-PbO}_2$ ,影响曲线1和5电极析氧反应的主要是生成的部分 $\alpha\text{-PbO}_2$ 。表3数据说明,在70 °C采用不同的电流密度制备  $\text{PbO}_2$  电极,交换电流密度和 $a$ 值均相近,电极成分稳定,重现性好,其中,采用20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 和40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 制得的  $\text{PbO}_2$  电极性能相对更优。

### 2.4 80 °C制备的 $\text{PbO}_2$ 电极

控制温度为80 °C,在不同电流密度下制备  $\text{PbO}_2$  电极,电极的析氧曲线及拟合结果见图7、图8及表4。

图7表明,制备电流密度为30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ (曲线3)时, $\text{PbO}_2$ 电极的析氧电位最低。表4数据说明,影响曲线1,2,3,4电极析氧反应的是 $\beta\text{-PbO}_2$ ,影响曲线5

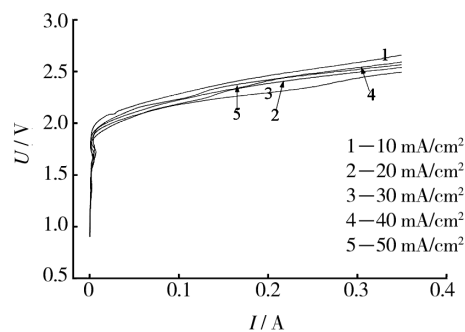
图7 80 °C下制备的  $\text{PbO}_2$  电极析氧曲线

Fig. 7 The oxygen evolution polarization curves of  $\text{PbO}_2$  electrode prepared at 80 °C

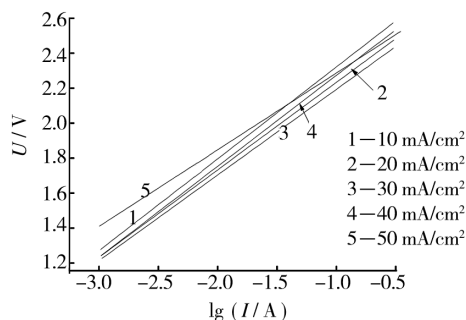


图 8 80 °C 下制备的 PbO<sub>2</sub> 电极析氧动力学曲线  
Fig. 8 The oxygen evolution kinetic curves of PbO<sub>2</sub> electrode prepared at 80 °C

表 4 80 °C 下制备的 PbO<sub>2</sub> 电极析氧动力学参数

Tab. 4 The kinetic parameters of oxygen evolution reaction of the PbO<sub>2</sub> electrode prepared at 80 °C

电流密度 $/(mA \cdot cm^{-2})$	$a/mV$	$b/mV$	$J_0$ $/(A \cdot cm^{-2})$
10	2847	525	$3.78 \times 10^{-6}$
20	2733	500	$3.42 \times 10^{-6}$
30	2483	490	$8.56 \times 10^{-6}$
40	2794	520	$4.24 \times 10^{-6}$
50	2726	439	$5.68 \times 10^{-7}$

电极析氧反应的是生成的部分  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>。说明 80 °C 下,采用小电流密度的主要沉积产物为  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>,随着电流密度的增大, $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 含量也逐渐增多。表 4 数据还表明,30 mA/cm<sup>2</sup> 时的交换电流密度最大, $a$  值最小,电极具有最高的电催化活性和最低的槽电压,综合性能最佳。

## 2.5 不同材料的电极对比

测定了不同电极材料的析氧曲线,见图 9、图 10 及表 5。分析表明,相对于传统的 Pb 阳极及 Pb-Ag 阳极,PbO<sub>2</sub> 电极(曲线 3)的析氧电位更低,交换电流密度更大,可有效降低槽电压,达到节能降耗的目的,并有最优的电催化活性,是作为惰性阳极材料的较好选择。

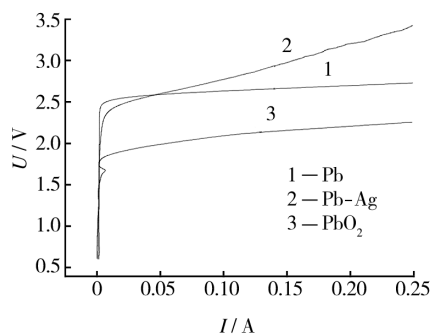


图 9 不同电极的析氧极化曲线  
Fig. 9 The oxygen evolution polarization curves of different electrodes

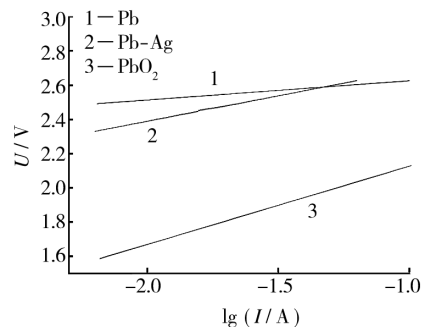


图 10 不同电极的析氧动力学曲线  
Fig. 10 The oxygen evolution kinetic curves of different electrode

表 5 不同电极的析氧动力学参数

Tab. 5 The kinetic parameters of oxygen evolution reaction of different electrode

电极	$a/mV$	$b/mV$	$J_0/(A \cdot cm^{-2})$
Pb	2738	112	$3.58 \times 10^{-25}$
Pb-Ag	2983	297	$9.04 \times 10^{-11}$
PbO <sub>2</sub>	2584	457	$2.22 \times 10^{-6}$

## 3 结论

1) 在电解锌体系中,欲获得电催化性能相对较好、析氧过电位较低的 PbO<sub>2</sub> 电极,可采用以下几组工艺参数:50 °C,电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>;60 °C,电流密度 40 mA/cm<sup>2</sup>;70 °C,电流密度 20 mA/cm<sup>2</sup> 或 40 mA/cm<sup>2</sup>;80 °C,电流密度 30 mA/cm<sup>2</sup>。综合对比各表中的数据认为,控制施镀温度为 80 °C,电流密度为 30 mA/cm<sup>2</sup> 时,所制备的电极成分稳定,重现性好,具有优良的综合电化学性能。

2) 不同制备温度下的阳极氧化产物不同,小电流密度下的沉积产物主要为  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>,随着电流密度的增大, $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 含量逐渐增多,电极的电催化活性及槽电压均相应发生变化。

3) 与 Pb, Pb-Ag 等传统电极材料相比,所制备的 PbO<sub>2</sub> 电极析氧电位较低,交换电流密度较大,有最优的电催化活性,并能有效降低槽电压,达到节能降耗的目的。

## [ 参 考 文 献 ]

- [1] 王彦军,谢刚,杨大锦,等.降低电积锌直流电耗的现状分析[J].湿法冶金,2005,24(4):208-211.
- [2] 吕少祥,戴曦.降低电积锌直流电耗生产实践[J].有色金属(冶炼部分),2001(6):13-15.

(下转第 37 页)

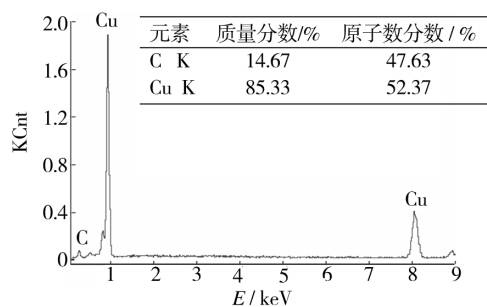


图 10 5# 磨痕能谱

Fig. 10 EDX spectra of 5#

### 3 结论

1) 随着纳米石墨添加量的增加,复合材料的硬度升高,摩擦系数下降,但当镀液中石墨添加量大于 10 g/L 后,摩擦系数变化不大,基本保持稳定。考虑到电镀成本和复合镀层的物理性能,认为石墨的添加量为 7~10 g/L 比较合适。

2) 摩擦过程中,随着纳米石墨添加量的增加,铜-纳米石墨复合镀层与 SiN 球的磨损由粘着磨损转变为剥层磨损。

#### [参 考 文 献]

[1] 石森森. 固体润滑材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.  
[2] 付传起, 孙俊才, 王宙, 等. 感应烧结石墨/铜铁基高温自润滑复合材料摩擦学性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(10): 1757—1760.

[3] 陈岁元, 刘义杰, 梁京, 等. 高石墨铜基复合自润滑材料的组织结构与性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2010, 31(9): 1283—1286.  
[4] MOUSTAFA S F, EL-BADRY S A, SANAD A M, et al. Friction and Wear of Copper-graphite Composites Made with Cu-coated and Uncoated Graphite Powders [J]. Wear, 2002(253): 699—710.  
[5] ZHAN Yong-zhong, ZHANG Guo-ding. Friction and Wear Behavior of Copper Matrix Composites Reinforced with SiC and Graphite Particles [J]. Tribology Letters, 2004(17): 91—98.  
[6] 张兴, 龙秀丽. 复合电沉积 Cu-石墨复合镀层的研究[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(5): 22—25.  
[7] 赵海军, 刘磊, 唐谊平, 等. 电铸制备铜-石墨复合材料的研究[J]. 材料工程, 2006(5): 12—15.  
[8] 王裕超, 丁桂甫, 吴惠管, 等. 超声震荡辅助制备铜基碳纳米管复合电镀层工艺[J]. 复合材料学报, 2006, 23(5): 29—33.  
[9] 姜秀明. Ni-SiC 纳米复合电镀工艺研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2008.  
[10] 吕小莉, 冯长杰, 钟小荣, 等. 水平震荡机械研磨电镀铜工艺研究[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 74—77.  
[11] 明平美, 朱荻, 朱健, 等. 铜-石墨复合材料制备及抗电蚀性能分析[J]. 中国机械工程, 2005, 16(11): 1021—1024.  
[12] 马文林, 吕晋军. 干摩擦条件下铜-石墨复合材料与 ZQA19-4 铝青铜的磨损图研究[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(5): 289—293.  
[13] 刘正林. 摩擦学原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.  
[14] 孙义牛, 穆立文, 史以俊. 纳米 Cu 粉填充碳纤维/PTFE 复合材料的摩擦磨损性能[J]. 润滑与密封, 2011, 36(8): 38—41.

(上接第 21 页)

[3] VELICHENKO A B, DEVILLIERS D. Electrodeposition of Fluorine-doped Lead Dioxide [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2007, 128(4): 269—276.  
[4] PANIC V, JOVANOVIĆ V M, TERZIC S I, et al. The Properties of Electroactive Ruthenium Oxide Coatings Supported by Titanium-based Ternary Carbides [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(2): 319—324.  
[5] ZHAO Q, LIU Y, MULLER-STEINHAGEN H, et al. Graded Ni-P-PTFE Coatings and Their Potential Applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155(2/3): 279—284.  
[6] CIFUENTES G, CIFUENTES L, KAMMEL R, et al.

New Methods to Produce Electrocatalytic Lead (IV) Dioxide Coatings on Titanium and Stainless Steel [J]. Zeitschrift für Metallkunde, 1998, 89(5): 363—367.  
[7] SONG Yue-hai, WEI Gang, XIONG Rong-chun. Structure and Properties of PbO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Anodes on Stainless Steel [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(24): 7022—7027.  
[8] 司云森, 杨显万. 电化学极化过程实验数据处理分析的研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2003, 28(1): 164—168.  
[9] 任秀斌, 陆海彦, 刘亚男, 等. 钛基 PbO<sub>2</sub> 电极电沉积制备过程中的立体生长机理[J]. 化学学报, 2009, 67(9): 888—892.